

NEW HYDRAZINE DERIVATIVE AND INSECTICIDAL COMPOSITION COMPRISING THE SAME DERIVATIVE AS ACTIVE INGREDIENT

Publication number: JP4178380

Publication date: 1992-06-25

Inventor: KOBAYASHI TADASHI; TOTANI TETSUYA; SATO HITOSHI; ASAHIKA KAZUO; YANAGI MIKIO

Applicant: NIPPON KAYAKU KK

Classification:

- **international:** C07D317/46; A01N43/28; A01N43/30; C07D317/68;
A01N43/02; C07D317/00; (IPC1-7): A01N43/28;
C07D317/46; C07D317/68

- **European:**

Application number: JP19900325446 19901129

Priority number(s): JP19900202415 19900801

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP4178380**

NEW MATERIAL: A compound shown by formula I (X1 and X2 are O, S or NR; R1 is 1-4C alkyl; R2 to R5 are H, halogen, 1-4C (halo)alkyl, 2-5C alkenyl, 1-5C alkynyl, 1-4C (halo)alkoxy, cyano or nitro; R6 is H, cyano, SR10 (R10 is halomethyl), (substituted) 1-4C alkyl or 2-4C alkynyl or 2-4C alkenyl; R7 is tertiary carbon atom-containing 4-10C alkyl or substituted 1-4C straight alkyl; R8 and R9 are H, lower alkyl or F). EXAMPLE: N-(2-Methyl-3,4-methylenedioxy)benzoyl-N'-tert-butyl N'-benzoylhydrazine.
USE: An insecticide. **PREPARATION:** A hydrazide shown by formula II is reacted with a benzoyl halide shown by formula III (X is halogen) in a solvent (e.g. hexane or benzene) in the presence of a base (e.g. potassium hydroxide or triethylamine).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-178380

⑫ Int. CL. 5

C 07 D 317/46
A 01 N 43/28
C 07 D 317/68

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月25日

7822-4C
8930-4H
7822-4C

審査請求 未請求 求査項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 新規ヒドラジン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫組成物

⑮ 特願 平2-325446

⑯ 出願 平2(1990)11月29日

優先権主張 ⑭ 平2(1990)8月1日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 平2-202415

⑰ 発明者 小林 崑 埼玉県上尾市大字平方4279-1 ソレイユ203

⑰ 発明者 戸谷 哲也 埼玉県与野市上落合1090

⑰ 発明者 佐藤 仁 埼玉県与野市上落合1090

⑰ 発明者 朝比奈 和雄 埼玉県上尾市仲町2-13-4 フアーストハイム311

⑰ 発明者 柳 幹夫 埼玉県桶川市川田谷4265-3

⑰ 出願人 日本化業株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

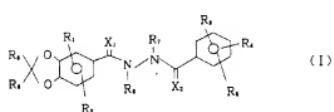
明細書

1. 発明の名称

新規ヒドラジン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中 X₁ 及び X₂ は同じか異なるっており、R₁ は N R₁ であり、R₂ は (C₁~C₄) アルキル基を示し、R₃、R₄、R₅ 及び R₆ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C₁~C₄) アルキル基、(C₁~C₄) アルケニル基、(C₁~C₄) アルキニル基、(C₁~C₄) ハロアルコキシ基、(C₁~C₄) ハロアルキル基、(C₁~C₄) アルコ

キシ基、シアノ基又はニトロ基を示す。そして、R₁ は水素原子、シアノ基、SR₁。
(ただし R₁ はハロメチル基を表わす)
または、ハロゲン原子、OR₁。(ただし R₁ は水素原子、(C₁~C₄) アルキル基、(C₁~C₄) アンル基を示す) で置換されていてもよい (C₁~C₄) アルキル基、(C₁~C₄) アルキニル基又は (C₁~C₄) アルケニキ基を示す。R₂ は第三級炭素原子を有する未置換 (C₁~C₄) アルキル基又は 1 若しくは 2 個の同一若しくは異なる (C₁~C₄) シワロアルキルで置換された (C₁~C₄) 直鎖状アルキル基を示し、R₃ 及び R₄ は同じか異なるってもよい水素原子、低級アルキル基又はフッ素原子を示す。) で表わされるヒドラジン誘導体。

(2) 特許請求の範囲第(1)項記載の一般式 (I) で表されるヒドラジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なヒドラン誘導体に関するものであり、該誘導体は水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における殺虫剤として利用することができる。また、該誘導体は人又は動物を寄生虫の障害から保護するために寄生虫防除剤として利用することができる。

(従来の技術)

特開昭62-167747号にはN'-置換-N、N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載され、また特開昭62-263150号にはN-置換-N'-置換-N、N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載されている。しかし、これらの特許には後記する本発明の誘導体について具体的に記載はされていない。

(発明が解決しようとする課題)

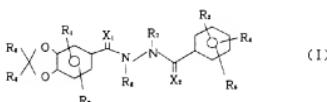
水田、畑地、果樹園、森林、または環境衛生場面における有害生物防除場面で、より大きい殺生活性性及び有益昆虫、環境等には寄を及ぼさ

ない性質を有し、かつ低毒性な化合物が要求されている。また、最近では公知の殺虫剤たとえば有機リン剤、カーバメート剤、ビレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫が増大し、防除が困難となってきており、新しいタイプの剤剤が要求されている。

本発明は、有益昆虫、環境等には実質的に害を及ぼさず、低毒性で薬剤抵抗性害虫にも卓効を示す新しいタイプの殺虫性化合物及びそれを有効成分とする殺虫組成物を提供することを目的としている。

(問題を解決するための手段)

上記目的を達成するために銳意研究した結果、
一般式

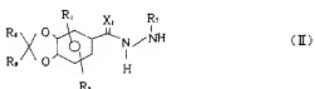


「式由 X_1 および X_2 は同じにか置なつておれ」

C₆)低級アルキル基又はフッ素原子を示す。)で表わされる新規ヒドログリシン誘導体がすぐれた殺虫活性を有することを見い出し本発明を完成するに至った。

本発明の一般式 (I) の化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち、一般式 (II) で表わされる。

アラジニア



(式中、 X_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は
初期と同一条件を有する。)

一般式 (III) で表わされるベンゾイルハライドを被膜及び液基の



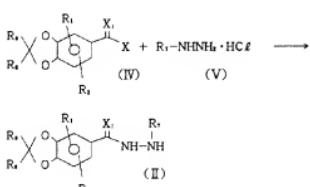
(式中、 X_1 、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味を表わし、 X はハロゲン原子を示す。)の存在下で反応させることにより一般式(Ⅰ)の化合物(R_4 が水素原子)を得ることができる。反応は一般式(Ⅱ)の化合物と一般式(Ⅲ)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。溶媒としては反応物に対して不活性な溶媒を用いることができる。たとえば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類などが挙げられる。これらの混合溶

媒及びこれらと水との混合溶媒を用いることができる。塩基としては例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を使用することができる。トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を用いた場合は大過剰に用いて溶媒として使用することもできる。塩基の量は理論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは理論量がそれより1.0～5.0倍過剰な量を用いる。反応は、-20℃から溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができるが好ましくは0℃～50℃の範囲である。N,N'-ジメチルアミノピリジンなどの触媒を反応系中に添加することもできる。

一般式(Ⅰ)の化合物において R_4 がシアノ基、 $S\ R_1$ 。(ただし R_1 はハロメチル基を表わす)または、ハロゲン原子、 $O\ R_1$ 。(ただし R_1 は水素原子、 $(C_1\sim C_4)$ アルキル基、 $(C_1\sim C_4)$ アシル基を示す)で置換されてもよいアルキル基、アルキニル基、アルケニル基

の化合物は、 R_4 が水素原子の化合物を水酸化ナトリウム等の塩基の存在下、不活性溶媒たとえばテトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルホルムアミド等で相応するハロゲン化物たとえばシアノゲンプロミドプロピルプロミドプロパルギルプロミド、アリールプロミドハロゲンスルフェニルハライド等と反応させることにより得ることができる。

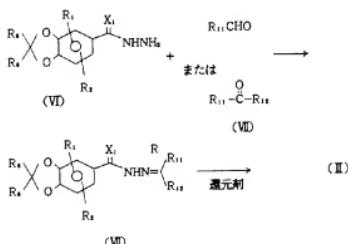
一般式(Ⅰ)の化合物を製造するために用いられる一般式(Ⅱ)の化合物は式(Ⅴ)の化合物と対応する一般式(Ⅳ)で表わされる。ベンゾイルハライドとを反応させることにより得ることができる。該反応を下記に図示する。



(式中、 X_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び X は前記と同じ意味を表わす。)

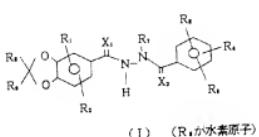
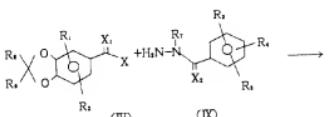
該反応の条件たとえば溶媒、反応温度などは一般式(Ⅱ)化合物と一般式(Ⅲ)の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

また、一般式(Ⅱ)の化合物は式(Ⅵ)と式(Ⅶ)のケトンまたはアルデヒドと反応させ、中間生成物(Ⅷ)が得られる。ついでこれを不活性溶媒中還元剤と反応させることによっても導くことができる。



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は前記と同じ意味を表わし、 R_{11} 、 R_{12} は水素原子または C_1 ～ C_{16} アルキル基を表わす〕

また、一般式 (I) 化合物は一般式 (IV) で表されるベンゾイルハライドと一般式 (IX) で表されるヒドラジドとを反応させることにより得ることができる。該反応を下記に図示する。



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び X は前記と同じ意味を表わす。〕

成物にして使用できる。

これらの種々の製剤は実際の使用に際しては、直接そのまま使用するか、または水で所望の濃度に希釈して使用することができる。

ここに言う農薬補助剤としては担体 (希釈剤) やおよびその他の補助剤たとえば展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤、崩壊剤等をあげることができる。液体担体としては、トルエン、キシレンなどの芳香族化水素、ブタノール、オクタノール、グリコールなどのアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステルなどまた灯油、軽油等の石油分留物の水などがあげられる。

固体担体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モノモリオナイト、ペントナイト、長石、石英、アルミナ、銀屑などがあげられる。

該反応の条件たとえば溶媒、反応温度などは一般式 (II) の化合物と一般式 (III) の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

一般式 (I) の化合物あるいは一般式 (II) の化合物の製造時における反応混合物は充分な時間攪拌され通常の後処理たとえば抽出、水洗、乾燥、溶媒留去等の過程により目的物が回収される。簡単な溶媒洗いをするだけで充分な場合が多いが、必要があれば再結晶あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製を行うことができる。

本発明の一般式 (I) の化合物を使用する場合、使用目的に応じてそのままかまたは効果を助長あるいは安定にするために農薬補助剤を併用して、農薬製造分野において一般に行なわれている方法により、粉剤、細粒剤、粒剤、水和剤、フロアブル剤、乳剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、加熱爆薬剤 (蚊取粉香、電気蚊取りなど)、フォッキングなどの爆薬剤、非加熱爆薬剤、毒餌などの任意の製剤形態の組

また乳化剤または分散剤としては通常界面活性剤が使用され、たとえば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタインなどの陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤があげられる。

又、展着剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどがあげられ、湿展剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルジアルキルスルホサクシネットなどがあげられ、固着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどがあげられ、崩壊剤としてはリグニンスルホ酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどがあげられる。

さらにこれら本発明化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫力を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、た

とえばアレスリン、タルスリン、バーメスリン、デカメスリン、フェンバレート、シクロプロトリンなどのビレスロイドおよび各種異性体、除虫菊エキス、DDVP、フェニトロチオニン、ダイアジノン、テメオスなどの有機リン系殺虫剤、NAC、MTMC、BPMC、ビリマーなどのカーバメート系殺虫剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、BT剤、昆蟲ホルモン剤その他の農薬などと混合作ることによりさらに効力のすぐれた多目的組成物をつくることもでき、また相乗効果も期待できる。

さらに、たとえばビペロニルブトキサイド、サルオキサイド、サフロキサンなどのビレスロイド用共力剤として知られているものを加えることにより、この効力を数倍にすることもできる。

また、本発明化合物は光、熱、酸化等に安定性が高いが、必要に応じ酸化防止剤あるいは、紫外線吸収剤、たとえばBHT、BHAのよう

なフェノール類、 α -ナフチルアミンなどのアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適宜加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

本発明組成物中における有効成分含有量は製剤形態、施用する方法その他の条件により異なり場合によっては有効成分化合物のみでよいが通常は0.2~9.5% (重量) 好ましくは0.5~8.0% (重量) の範囲である。

本発明の組成物の使用量は剤形、施用する方法、時期、その他の条件によって変るが、農園要用剤、森林防害虫用剤及び牧野害虫用剤は通常1.0アール当たり有効成分量で1.0~3.0g、好ましくは1.5~2.0gが使用され、衛生防害虫用剤は通常1.0g当たり有効成分量で2~200mg、好ましくは5~100mgが使用される。たとえば粉剤は1.0アールあたり有効成分で1.5~1.2g、粒剤は有効成分で3.0~2.4g、また乳剤、水和剤は有効成分で4.0~2.5gの範囲である。しかしながら特別の場合には、

これらの範囲を越えることが、または下まわることが可能であり、また時には必要でさえある。

また、寄生虫の防除のために、本発明の一般式(I)の化合物を使用する場合、体重につき、0.1~2.0g/kgに相当する投与量で用いることができる。与えられた状態に対する正確な投与量は、日常的に決定することができ、種々の因子、たとえば、用いられる物質、寄生虫の種類、用いられる配合及び寄生虫にかかったヒトあるいは動物の状態に依存する。

本発明の殺虫組成物の適用できる具体的な害虫名を挙げる。

半翅目(Hemiptera)からたとえばツマグロヨコバイ(Nephrotettix cincticeps)、セジロウシカ(Sogatella furcifera)、トビイロウンカ(Nilaparvata lugens)、ヒメトビウンカ(Laodelphax striatellus)、ホソヘリカメムシ(Riptortus clavatus)、ミナミアオカメムシ(Nezara viridula)、ナシゲンバイ(Stephanitis nashi)、オシンツコナシラミ(Tri-

aleurodes vaporariorum)、ワタアブラムシ(Aphis gossypii)、モモアカアブラムシ(Myzus persicae)、ヤノネカイガラムシ(Uncinus yanonensis)、鱗翅目(Lepidoptera)からたとえばキンモンホノガ(Phyllonorycter ringoneella)、コナガ(Plutella xylostella)、ワタミガ(Promalactis inonisema)、コカクモンハマキ(Adoxophyes orana)、マシシクイガ(Leguminivora glycinivorella)、コブノメイガ(Cnaphalocrocis medinalis)、ニカメイガ(Chilo suppressalis)、アワノメイガ(Ostrinia furnacalis)、ヨトウガ(Mamestra brassicae)、アワヨトウ(Pseudletia separata)、ハスモンヨトウ(Spodoptera littoralis)、イネツムシ(Parnara guttata)、モンシロチョウ(Pieris rapae crucivora)、ヘリオチス(Heliothis spp.)、ヤガ(Agrotis spp.)、鞘翅目(Coleoptera)からたとえばドウガネブイブイ(Anomala cuprea)、マメコガネ(Popillia japonica)、イネゾウム

シ (*Echinocnemus soqameus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ヒメマルカツオブシムシ (*Anthrenus verbasicus*)、コクヌスト (*Tenebroides mauritanicus*)、コクアツムシ (*Sitophilus zeamais*)、ニジュウヤホシテントウ (*Henosepilachna vigintioctopunctata*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、レブチノタルサ・デセムリネアタ (*Leptinotarsa decemlineata*)、フェドン・コクレアリアエ (*Phaedon cochleariae*)、ジアブロチカ (*Diabrotica spp.*)、鱗翅目 (*Homoptera*) として、たとえばカブラハバチ (*Athalis rosae japonensis*)、ルリチュウレンジハバチ (*Arge similis*)、双翅目 (*Diptera*) としてたとえばネッタタイエカ (*Culex pipiens fatigans*)、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ダイズサヤタマバエ (*A sphondyliis sp.*)、タ

ネバエ (*Hylemya platura*)、イエバエ (*Musca domestica vicina*)、ウリミバエ (*Dacus cucurbitae*)、イネハモグリバエ (*Agromyza oryzae*)、キンバエ (*Lucilia spp.*)、鱗翅目 (*Aphaniptera*) としてヒトミノ (*Pulex irritans*)、ケオブスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*)、イヌミ (*Ctenocephalides canis*)、鱗翅目 (*Thysanoptera*) としてチナキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、イネアザミウマ (*Baliothrips biformis*)、シラミ目 (*Anoplura*) として、たとえばコロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Pthirus pubis*)、チャタテムシ目 (*Psooaptera*) として、たとえばコチャタテ (*Trogium pulsatorium*)、ヒラタチャタテ (*Liposcelis bostrychophilus*)、直翅目 (*Orthoptera*) としてケラ (*Gryllotalpaafricana*)、トノサマバッタ (*Locusta migratoria*)、コバネイナゴ

(*Oxya yezoensis*)、チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginea*)。

また、本発明の殺虫組成物が通用できるヒトを苦しめる最も重要な寄生虫及びそれによる病気を次に要約するが、これらに限定されるものではない。

病名	生物
Bilharziosis又は	<i>Schistosoma mansoni</i>
Schistosomiasis	<i>S. japonicum</i> <i>S. Haematobium</i> (住血吸虫、吸虫)
Ancylostomiasis	<i>Necator americanus</i> <i>Ancylostoma duodenale</i> (鉤虫、線虫)
Ascariasis	<i>Ascaris lumbricoides</i> (回虫、線虫)
Pilariasis又は elephantiasis	<i>Wuchereria bancrofti</i> <i>B. rugia malayi</i>

(線虫)

*Onchocerciasis*又は *Onchocerca volvulus*
river blindness (線虫)

Loiasis *Loa loa*
(眼糸虫、線虫)

(実施例)

以下は実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらののみに限定されるものではない。

製造例 1.

2-メチル-3, 4-メチレンジオキシベンゾイルクロリド (一般式(IV)で表わされる化合物の合成例) : 酸化クロム (VI) 17.4 g を濃硫酸 1.9 ml と水 8.7 ml に溶かし、2-メチル-3, 4-メチレンジオキシベンズアルデヒド 5.73 g のアセトン 20.0 ml 溶液に、激しく攪拌しながら 0°C で滴下する。滴下終了後、0°C で 1 時間攪拌し、室温に戻したのちさらに 6 時間攪拌した。再び 0°C に戻し、イソプロパノール 2.5 ml を滴下した。室温に戻したのち 3 分攪拌し、適量の

アセトンを用いて4回精製を行なった。減圧下に溶媒を留去し、水、酢酸エチルを加えて抽出した。有機層を水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。口過後、減圧下に溶媒を留去した。1.0%水酸化ナトリウム水溶液及びジエチルエーテルを加え抽出し、水層を塩酸で酸性化した。析出した結晶を酢酸エチルに溶解し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、口過後減圧下に溶媒を留去し2-メチル-3,4-メチレンジオキシ安息香酸4.76gを得た。(収率7.6%) 次に2-メチル-3,4-メチレンジオキシ安息香酸2.97g塩化チオニル3.6mLをクロロホルム4.0mLに加え6時間加熱煮沸した。過剰の塩化チオニル及び溶媒を留去し、目的とする2-メチル-3,4-メチレンジオキシベンゾイルクロリド3.06g(収率9.3%)を得た。

製造例2

N-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチルヒドラジン

下、ベンゾイルクロリド0.39gを滴下し、室温に戻して機械攪拌した。酢酸エチル及び5%塩酸を加え抽出した。さらに有機層を5%塩酸で洗浄し、水で洗浄した無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、口過後減圧下に溶媒を留去した。得られた結晶をn-ヘキサンとジエチルエーテルの混合溶媒で洗い乾燥した。目的とするN-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチル-N'-ベンゾイルヒドラジン0.81g(収率8.8%、融点219~222°C)を得た。

製造例4

N-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチル-N'-(3'-メチル)ベンゾイルヒドラジン(化合物No.3)：

N-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチルヒドラジド0.45gをピリジン10mLに溶解し、触媒量のジメチルアミノピリジンで抽出した。さら

ド(一般式(II)で表わされる化合物の合成例)：
tert-ブチルヒドラジン塩化塩3.08g、10%水酸化ナトリウム水溶液19.8gを塩化メチレン2.0mLに加え、氷水浴下2-メチル-3,4-メチレンジオキシベンゾイルクロリド3.06gを滴下した。終夜攪拌したのち水及び酢酸エチルを加えて抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下、溶媒を留去し、N-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチルヒドラジド3.25g(収率8.4%)を得た。

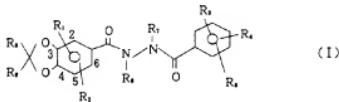
製造例3

N-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチル-N'-ベンゾイルヒドラジン(化合物No.1)：

N-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチルヒドラジド0.666gをピリジン13mLに溶解し、触媒量のジメチルアミノピリジンを加えた。氷水浴

下、ベンゾイルクロリド0.39gを滴下し、室温に戻して機械攪拌した。酢酸エチル及び5%塩酸を加え抽出した。さらに有機層を5%塩酸で洗浄し、水で洗浄した無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、口過後減圧下に溶媒を留去した。得られた結晶をn-ヘキサンとジエチルエーテルの混合溶媒で洗い乾燥した。目的とするN-(2-メチル-3,4-メチレンジオキシ)ベンゾイル-N'-tert-ブチル-N'-ベンゾイルヒドラジン5.68g(収率8.5%)を得た。融点189~191°C。

次に本発明に係る一般式(I)で表わされる化合物の代表例を第1表に示す。



Reaction	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀
1	2- CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Z19-22°C						
2	2- CH ₃	H	2- CH ₃	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Z19-22°C						
3	2- CH ₃	H	3- CH ₃	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	202-21°C						
4	2- CH ₃	H	2- CH ₃	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	163-173°C						
5	2- CH ₃	H	2- CF ₃	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	191-192°C						
6	2- CH ₃	H	2- F	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	251-261°C						
7	2- CH ₃	H	2- CF ₃	5- CH ₃	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	208-209°C						
8	2- CH ₃	H	3- CH ₃	5- CH ₃	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	163-173°C						
9	2- CH ₃	H	2- CF ₃	4- CF ₃	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	191-192°C						
10	2- CH ₃	H	3- CH ₃	4- F	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	251-261°C						
11	2- CH ₃	H	3- CH ₃	5- CH ₃	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	251-261°C						
12	2- CH ₃	H	3- CH ₃	4- F	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	251-261°C						
13	2- CH ₃	H	3- CH ₃	H	H	H	H	H	-C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	251-261°C						

Reference	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅
14	2-CH ₃	H	2-Br	4-F	H	H		-C(=CH ₂) ₃				F	F		
15	2-CH ₃	H	2-CF ₃	3-CH ₃	H	H		-C(=CH ₂) ₃				H	H	1.84~5°C	
16	2-CH ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	H	H		-C(=CH ₂) ₃				H	H	1.85~7°C	
17	2-CH ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	H	H		-CH ₂				H	H	1.85~7°C	
18	2-CH ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	H	H		-CH ₂				F	F		
19	2-CH ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	H	H		-SCCF ₃				H	H	1.89~4°C	
20	2-CH ₃	H	2-CF ₃	5-CH ₃	H	H		-SCCF ₃				H	H	1.71~3°C	
21	2-CH ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	H	H		-CH ₂ O ⁺ Cl ⁻				H	H		
22	2-CH ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	H	CN		-CH ₂				H	H		

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃
2 -CH ₃	2 -CH ₃	3 -CH ₃	5 -CH ₃	H	-CH ₂ CH=CH ₂	-C (CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	CH ₃ (CH ₃) ₂
26	6 -CH ₃	6 -CH ₃	5 -CH ₃	H	H	-C (CH ₃) ₂	H	H	250 -70C			
25	6 -CH ₃	6 -CH ₃	5 -CH ₃	4 F	H	-C (CH ₃) ₂	H	H	250 -70C			
26	2 -CH ₃	2 -CH ₃	2 -CF ₃	H	H	-C (CH ₃) ₂	H	H	250 -70C			
27	2 -CH ₃	H	3 -CH ₃	5 -CH ₃	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂	C (CH ₃) ₂	H	H	H	
28	2 -CH ₃	H	3 -CH ₃	5 -CH ₃	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂	C (CH ₃) ₂	H	H	H	
29	2 -CH ₃	H	3 -CH ₃	5 -CH ₃	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂	C (CH ₃) ₂	H	H	H	
30	2 -CH ₃	H	3 -CH ₃	H	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂	C (CH ₃) ₂	H	H	H	

次に殺虫組成物を製剤例を用いて具体的に説明する。

製剤例 1 乳 制

化合物番号1の化合物20部にキシレンーメチルフタレンの混合液65部を加え溶解し、次いでこれにアルキルフェノール酸化エチレン縮合物とアルキルベンゼスルホン酸カルシウムの混合物(8:2)15部を混合して乳剤とした。本発明は水で希釈し散布液として使用する。

制剂例2 水和剂

化合物番号1の化合物20部にカリオン35部、クレー30部、珪藻土7.5部を混合し、さらにラウリン酸ソーダとジナフチルメタンスルホン酸ナトリウムの混合物(1:1)7.5部を混合して微粉砕して粉剤を得た。本剤は水で希釈し敷布液として使用する。

製劑例 3. 粉 制

化合物番号 8 の化合物 1 部にタルクと炭酸カルシウムの混合物 (1 : 1) 9.7 部を加え混合

水珪酸 2 部を添加し、混合粉砕し粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

試験例 4. 粒 剤

化合物番号 8 の化合物 2 部をペントナイト微粉末 4.8 部、タルク 4.8 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 2 部と混合した後、水を加え均等になるまで混練する。次に射出成型機を通して造粒し、整粒機、乾燥機を通過することにより粒径 0.6 ～ 1 mm の粒剤とした。本剤は直接水田面および土壤面に散粒して使用する。

試験例 5. 油 剤

化合物番号 1 の化合物 0.1 部にビペロニブルトキサイド 0.5 部を加え白灯油に溶解し、全体を 1.00 部とし、油剤を得た。本剤はこのまま使用する。

次に本発明に係る一般式 (I) で表わされる化合物の生物効果を試験例により具体的に説明する。

試験例 1. コナガに対する効果 (茎葉浸漬法)

本発明化合物の 20% 水和剤あるいは 20% 乳剤を試験例 1 および 2 に従って製造し、供試薬剤とした。対照薬剤として M E P 5.0% 乳剤、サイバーメスリン 6% 乳剤を用いた。

試験方法：キャベツ本葉 10 枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が 200 ppm になるように水で希釈した処理液に 20 秒間浸漬した。風乾後、径 9 cm のプラスチック容器に入れ、コナガ 3 令幼虫 10 頭を放虫した。容器には小穴を 5 ～ 6 個所あけたふたをして、25°C の低温室内に静置した。処理、放虫してから 4 日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は 2 連の平均値で第 2 表に示した。なお、このコナガは感受性系統の上尾産および有機リン剤、カーバメート剤、ビレスロイド剤等に抵抗性の鹿児島産を用いた。

供試化合物	第 2 表	
	感 受 性 (上 尾 産)	抵 抗 性 (鹿 児 島 産)
1	1 0 0	1 0 0
3	1 0 0	1 0 0
7	1 0 0	1 0 0
8	1 0 0	1 0 0
9	1 0 0	1 0 0
1 0	1 0 0	1 0 0
1 2	1 0 0	1 0 0
1 6	1 0 0	1 0 0
1 7	1 0 0	1 0 0
1 9	1 0 0	1 0 0
2 0	1 0 0	1 0 0
2 4	1 0 0	1 0 0
2 5	1 0 0	1 0 0
3 2		
3 5		
3 6		

供試化合物	死虫率 (%)	
	感 受 性 (上 尾 産)	抵 抗 性 (鹿 児 島 産)
3 8		
バグチオソ	1 0 0	0
サイバーメスリン	1 0 0	0

試験例 2. ハスモンヨトウに対する効果

本発明化合物の 20% 水和剤あるいは 20% 乳剤を試験例 1 および 2 に従って製造し、供試薬剤とした。

試験方法：キャベツ本葉 10 枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が 200 ppm になるように水で希釈した処理液に 20 秒間浸漬した。風乾後、径 9 cm のプラスチック容器に処理葉を 2 枚入れ、ハスモンヨトウ 3 令幼虫 5 頭を容器中に放虫した。容器には小穴を 5 ～ 6 個所あけたふたをして 25°C の低

恒温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は3度の平均値で第3表に示した。

第3表

供試化合物	死虫率(%)	供試化合物	死虫率(%)
1	100	19	100
3	100	20	100
7	100	24	100
8	100	26	
9	100	27	
10	100	32	
12	100		
16	100		

試験例3. コブノメイガに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは20%乳剤を製剤例1及び2に従って製造し、供試薬剤とした。

第4表

供試化合物	死虫率(%)	供試化合物	死虫率(%)
1	100	19	100
3	100	20	100
7	100	24	100
8	100	26	
9	100	27	
10	100	32	
12	100		
16	100		
17	100		

試験例4. チャノコカクモンハマキに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは20%乳剤を製剤例1及び2に従って製造し、供試薬剤とした。

試験方法：長さ5mm前後の素の葉7枚を供試薬剤の有効成分が200ppmになるように水で希釈した処理液に20秒

試験方法：3葉期のイネ10本を各供試薬剤の有効成分が200ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、イネをウレタンで巻きガラス円筒（内径4.4mm、高さ14.0mm）内に固定し、コブノメイガ3頭虫を5頭放虫したのち、ガラス円筒の上部を裏包紙でふたをした。ガラス円筒は25℃、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制で行ない、コブノメイガは感受性系統を供試した。結果を第4表に示した。

間浸漬した。風乾後、プラスチック容器（内径7.0mm、高さ4.0mm）に入れ、チャノコカクモンハマキ3頭虫を5頭放虫した。容器に小穴を5～6ヶ所あけたふたをして、25℃、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制で行ない、チャノコカクモンハマキは感受性系統を供試した。結果を第5表に示した。

第5表

供試化合物	死虫率(%)	供試化合物	死虫率(%)
1	100	10	100
3	100	12	100
7	100	16	100
8	100	17	100
9	100	19	100

供試 化合物	死虫率 (%)	供試 化合物	死虫率 (%)
2 0	1 0 0		
2 4	1 0 0		

(発明の効果)

本発明は、以上実施例をあげて説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

本発明のヒドラジン誘導体は、公知の殺虫剤たとえば有機リン剤、ビレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫にもすぐれた殺虫効力を示し、水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における有害生物防除場面で有効である。

特許出願人 日本化薬株式会社